

# 硝酸在惰性电极上还原机理的研究

叶国安 何建玉

(中国原子能科学研究院, 北京 102413)

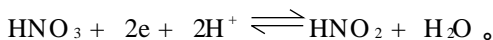
用恒电位电解法研究了室温下惰性 Pt 电极上硝酸的阴极过程。实验测定了阴极极化曲线和产生的阴极产物。根据所得结果, 解释了电解产物与阴极电位的依赖关系和室温下各电位区间内电极过程的自催化性质。根据  $\text{HNO}_2$  和  $\text{HNO}_3$  的可见和紫外光谱研究, 阐明了  $\text{HNO}_2$  的催化作用和适当浓度的硝酸可以在惰性电极上直接还原的机理。

关键词 硝酸 亚硝酸 还原链 自催化 电解还原 惰性电极

中图分类号 O · 646.54

在核燃料后处理流程中, U、Pu 的电解还原分离和 Pu 的氧化调价过程都是在硝酸体系中进行的。电解过程中由于硝酸可能还原至亚硝酸, 使得在没有支持还原剂的条件下电解还原 U (VI)、Pu (IV) 的过程难以实现, 而氧化 U (IV)、Pu (III) 的过程中, 肼(作支持还原剂)在阳极的分解电流效率远大于 100%<sup>[1]</sup>。为了对后处理过程中, U、Pu 电解氧化还原过程的复杂反应有深入的了解, 研究硝酸的阴极过程是十分必要和有意义的。

以前的研究多数是用稳态极化曲线法完成的<sup>[2-4]</sup>。 $\text{HNO}_3$  还原的总反应可表示为:



通常认为  $\text{HNO}_3$  分子和  $\text{NO}_3^-$  都不能发生直接的电极反应<sup>[2,4,5]</sup>, Vetter<sup>[6]</sup> 和 Schmid<sup>[7]</sup> 分别提出了  $\text{HNO}_3$ - $\text{HNO}_2$ - $\text{NO}_x$  之间相互反应的动力学关系。Vetter 认为  $\text{HNO}_3$  的还原是经过  $\text{NO}_2$  进行的, 而 Schmid<sup>[7]</sup> 认为还原是经过  $\text{NO}^+$  进行的。70 年代有学者认为上述论点尚缺乏充足的实验依据<sup>[8]</sup>:  $\text{HNO}_3$  分子可吸附于阴极而直接得到电子。此外, 还有人提出浓  $\text{HNO}_3$  中  $\text{NO}_2^+$  作为电子接受体的还原机理<sup>[9]</sup>, 以及稀酸中析  $\text{H}_2$  电位下初生态 H 催化还原的机理<sup>[2]</sup>。除了以上硝酸溶液中直接得到的结果外, 还有其他介质中(如  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中)低价氮氧化物作为还原产物的报道<sup>[10-12]</sup>。Lazglaev 等<sup>[13]</sup> 研究了沸腾温度下  $\text{HNO}_3$  的阴极还原, 系统阐述了  $\text{HNO}_3$  阴极过程中电极反应和次级化学反应之间的内在机制。

本文旨在一方面探讨  $\text{HNO}_3$  的电解还原机理, 另一方面扩大电位变化范围并测定其还原产物, 这些还原产物可能对硝酸介质中 U、Pu 的电解氧化或还原产生影响。本实验中采用惰性电极的目的是为了排除可溶性电极溶解产物对电极反应的影响, 实验方法为恒电位电解法。

收稿日期: 1997-08-25 收到修改稿日期: 1998-01-13

叶国安: 男, 34 岁, 核化学化工专业, 硕士, 副研究

## 1 实验

### 1.1 仪器与试剂

$\lambda_{19}$  分光光度计、恒电位仪、数字库仑计、数字电压表、气相色谱仪等。HNO<sub>3</sub>、HClO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NaNO<sub>2</sub> 均为优级纯, AgNO<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>Cl、NaNO<sub>3</sub> 均为分析纯。NO<sub>2</sub>-Ar、NO-Ar、N<sub>2</sub>O-Ar 标准气由中国计量科学研究院提供, 二次蒸馏水配制溶液。

### 1.2 装置

电解池、阴极和集气装置示于图 1。阴、阳极均由 Pt 丝绕制成, 面积分别为 15、80 cm<sup>2</sup>。参比电极用 Ag-AgClO<sub>4</sub> (自制), 其标准电极电位值由循环伏安法测定为  $E \approx 0.700$  V。

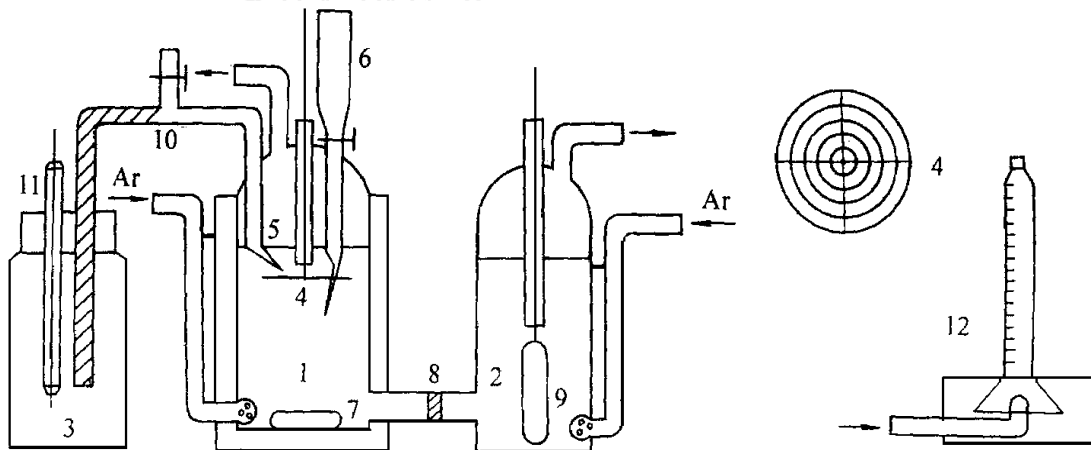


图 1 电解池、阴极和集气装置示意图(图中箭头方向代表气体流动方向)

Fig 1 Electrolytic cell cathode and gas-collecting device

1——阴极室, 2——阳极室, 3——参比室, 4——阴极, 5——鲁金管, 6——取液管, 7——搅拌子, 8——烧结陶瓷, 9——阳极, 10——盐桥, 11——Ag-AgClO<sub>4</sub> 参比电极, 12——气体收集装置

### 1.3 实验方法

电解在恒温下进行(25 ± 1)。电解前加热电解液至沸腾(保持 15 min)以去除 HNO<sub>2</sub>, 冷却后标定 HNO<sub>3</sub> 浓度, 并加入阴、阳两室中, 然后通 Ar 气 30 min 以除尽溶液及管路中的氧气。预先置阴极电位于某一预定值进行电解。电解一定时间后取样, 测定还原产物。测定极化曲线时, 电位由高到低测定。为减小产物 HNO<sub>2</sub> 对电极电位的影响, 测定一般在 10 min 内完成。

### 1.4 分析方法

NO、N<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub> 用气相色谱法分析。NO + NO<sub>2</sub> 用碱液吸收法测定。HNO<sub>2</sub> 用比色法测定。NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 采用奈氏试剂比色法测定。

## 2 结果和讨论

### 2.1 还原产物与电极电位的关系

图 2 给出了 HNO<sub>3</sub> 的还原产物与电极电位的关系。图中某产物的电流效率  $\eta$  由下式计算:

$$\eta = \frac{(5 - V)n \times 96500}{Q} \times 100\%$$

式中,  $v$  为该产物中氮的价态;  $n$  为产物的量, mol;  $Q$  为消耗电量, C。

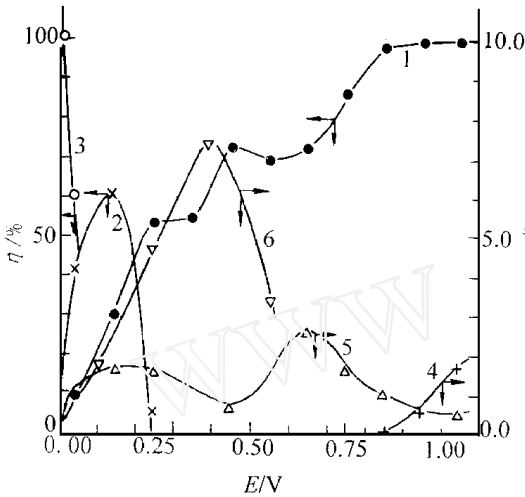


图 2 阴极产物电流效率与电极电位的关系

Fig 2 Dependence of the current efficiency of cathode products on cathodic potential

$c(\text{HNO}_3) = 3.5 \text{ mol/L}$ , 电解 2.5 h, 间歇搅拌;  
 1— $\text{HNO}_2$ , 2— $\text{NH}_4^+$ , 3— $\text{H}_2$ ,  
 4— $\text{NO}_2$ , 5— $\text{NO}$ , 6— $\text{N}_2\text{O}$

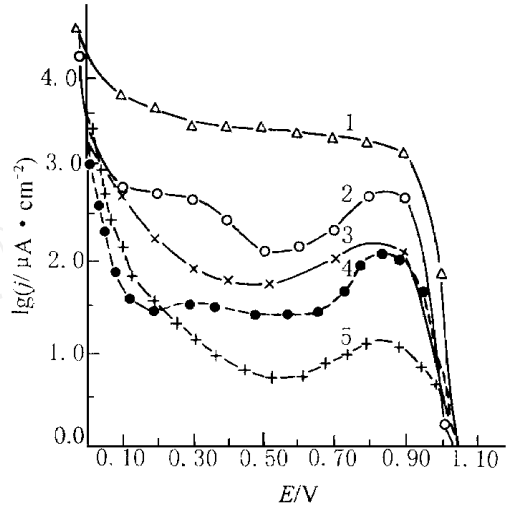


图 3  $\text{HNO}_3$  的极化曲线

Fig 3 Cathodic polarizing curve of nitric acid

$c(\text{HNO}_3)/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ :  
 1—3—5.0, 4—3.5, 5—3.0;  
 $c(\text{NO}_2)/\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ :  
 1—1, 2—0.1, 3—0.01

由图 2 可知, 室温下电解还原  $\text{HNO}_3$ , 一般情况  $\text{HNO}_2$  是主要产物。在电极电位  $E > 0.75 \text{ V}$  时,  $\text{HNO}_3$  几乎还只还原到  $\text{HNO}_2$ 。随着  $E$  不断降低,  $\text{HNO}_2$  的  $\eta$  值下降, 气相中  $\text{NO}_2$  消失,  $\text{NO}$  的生成达到极大,  $E$  在  $0.25\text{—}0.55 \text{ V}$  之间时, 气相中测出了  $\text{N}_2\text{O}$ , 进一步降低  $E$ , 溶液中产物以  $\text{NH}_4^+$  为主, 其他产物的  $\eta$  迅速下降。  $\text{NH}_4^+$  是  $\text{HNO}_3$  还原链的最终产物, 因为继续降低  $E$  电极, 反应主要析出  $\text{H}_2$ 。产物对阴极电位的这种依赖关系表明: 电极反应和次级化学反应均随电极电位发生相应的变化。由于未知  $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}$  在酸性溶液中的溶解度, 因此在计算  $0.05\text{—}0.75 \text{ V}$  内的电流效率  $\eta$  时, 只考虑了气相中  $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{NO}$  的量, 所以  $\eta < 100\%$ 。

### 2.2 阴极电流随时间的变化

$\text{HNO}_3$  的极化曲线示于图 3。电流密度 ( $j$ ) 随时间的变化和搅拌对  $j$  的影响分别示于图 4、5。从图 3 曲线 1 和图 4 曲线 1、2 可知, 当  $\text{HNO}_2$  浓度较大时, 或在较高电位下电极反应一定时间后产物有所积累时, 电极反应表现为扩散机制, 但这时搅拌也均使电流下降。比较图 4 和图 5 可见: 酸度高,  $j$  增加快, 电流也大。另外, 电位不同,  $j$  增加快慢也不同。电位高,  $j$  增加快; 电位低,  $j$  增加缓慢。但在低电位下 (如  $0.15$ 、 $0.20 \text{ V}$  下),  $j$  却呈现相对较高的趋势。上述现象说明, 电极电位不同, 电极反应随之发生了相应的改变。与一般的电极过程相反, 在  $\text{HNO}_3$  的阴极还原中, 阴极电流随时间逐渐增加。搅拌均使电流下降表明:  $\text{HNO}_3$  的阴极过程中还原产物会重新参与电极反应或参与和电极反应有关的化学反应——自催化现象, 搅拌加快了产物离开电极表面的速度, 从而使  $j$  下降。但较高电位下搅拌会使  $j$  下降幅度更大 (图 5 曲线 1 和 4)。这反映了电极电流对产物和次级化学反应的复杂依赖关系。

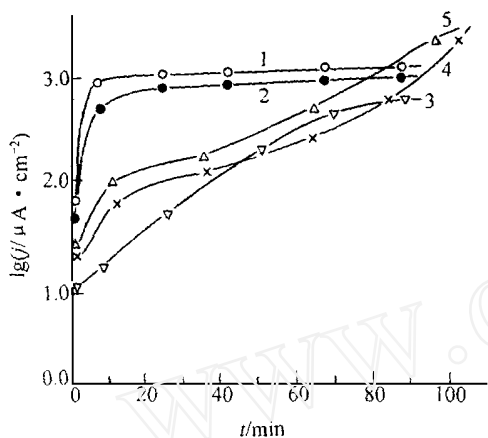


图 4 电流密度随时间的变化

Fig 4 Change of current density with electrolytical time

$c(\text{HNO}_3) = 3.5 \text{ mol/L}$ ;

$E/V$ : 1—0.800, 2—0.750,

3—0.550, 4—0.200, 5—0.150

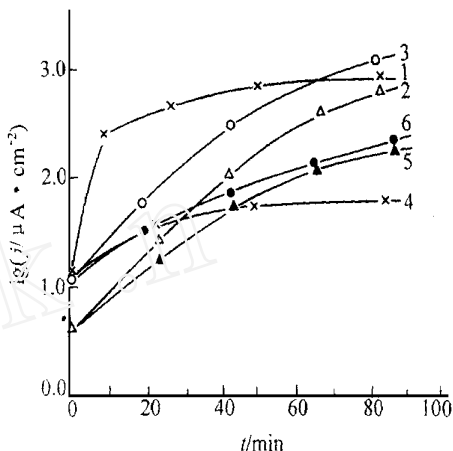


图 5 搅拌对电流密度的影响

Fig 5 Influence of stirring on current density

$c(\text{HNO}_3) = 3.0 \text{ mol/L}$ ;

$E/V$ : 1—0.850, 2—0.600, 3—0.300,

4—0.800, 5—0.600, 6—0.300;

1—3: 不搅拌, 4—6: 搅拌

### 2.3 稀 $\text{HNO}_3$ 的电解还原

由图 2 曲线 1、2、3 可知, 加入  $\text{HNO}_2$ , 可使  $j$  增加, 说明产物对电极反应有催化作用, 任何使  $\text{HNO}_2$  浓度降低的反应也必然导致  $j$  下降。

对 1.0、2.0 mol/L  $\text{HNO}_3$  电解结果表明, 除析出  $\text{H}_2$  外, 其他电位区内  $j$  接近本底电流, 且呈下降趋势, 长时间电解测不出  $\text{HNO}_2$  浓度的增加, 向其中加入  $\text{HNO}_2$  (达到 1 mmol/L) 时情况仍如此。这表明稀  $\text{HNO}_3$  不能在惰性电极上还原;  $\text{HNO}_2$  在稀  $\text{HNO}_3$  中无催化作用; 这说明  $\text{NO}_3^-$  的阴极还原必须要有一定的  $\text{H}^+$  浓度才能发生。

### 2.4 $\text{HNO}_2$ 的紫外光谱

Singer 等<sup>[14]</sup>的研究表明: 当  $\text{H}^+$  浓度逐渐增加时,  $\text{HNO}_2$  在 340—390 nm 间的 4 个弱手指峰(摩尔吸收系数  $\kappa = 3.0\text{—}5.0 \text{ m}^2/\text{mol}$ ) 和 200 nm 处的强峰( $\kappa = 1.1 \times 10^2 \text{ m}^2/\text{mol}$ ) 均逐渐消失, 而于 260 nm 处出现另一新的强吸收峰, 他们把这一新吸收峰归于  $\text{NO}^+$ :



我们根据 260 nm 处吸收峰值随  $\text{H}^+$  浓度的变化, 用 Singer 提出的公式计算了不同酸度下  $\text{HNO}_2$  转化成  $\text{NO}^+$  的百分数  $\alpha$

$$\alpha = \frac{c(\text{HNO}_2) - c_{\text{eq}}(\text{HNO}_2)}{c(\text{HNO}_2)} = \frac{K - \kappa_{\text{in}}}{\kappa_{\text{max}} - \kappa_{\text{in}}} \quad (2)$$

式中,  $\kappa = A/lc$ ;  $A$ : 260 nm 处总消光值;  $l$ : 比色杯厚度, cm;  $c(\text{HNO}_2)$ :  $\text{HNO}_2$  的分析浓度;  $c_{\text{eq}}(\text{HNO}_2)$ :  $\text{HNO}_2$  的平衡浓度。  $\kappa_{\text{max}} = 447.2 \text{ m}^2/\text{mol}$ ,  $\kappa_{\text{in}} = 1.78 \text{ m}^2/\text{mol}$  ( $\kappa_{\text{max}}$  可认为是高酸下  $\text{HNO}_2$  全部转化为  $\text{NO}^+$  后在 260 nm 处的值,  $\kappa_{\text{in}}$  可认为是低酸下  $\text{HNO}_2$  未发生解离时在 260 nm 处的值, 而  $\kappa$  是任一酸度下的测定值)。

用(2)式计算出的  $\alpha$  值列入表 1。由表 1 可知:  $\text{H}^+$  在 6—8 mol/L 时  $\alpha$  随酸度快速增加, 最

后达 100%; 在中等酸度下,  $\text{HNO}_2$  主要以分子形式存在, 只有少部分转化成  $\text{NO}^+$ ; 在低酸下 ( $< 3 \text{ mol/L}$ ), 几乎全部以分子形式存在。

表 1  $\text{NO}^+$  的转化率  $\alpha$  与酸度的关系

Table 1 Dependence of  $\text{NO}^+$  transformation percentage  $\alpha$  on acidity

$c(\text{HClO}_4)/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\alpha/\%$	$c(\text{HClO}_4)/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\alpha/\%$
0.50	0.00	5.73	2.83
1.00	0.01	6.30	10.95
1.50	0.00	6.87	50.04
2.50	0.00	7.45	71.67
3.00	0.08	8.02	97.27
3.50	0.17	9.18	99.72
4.00	0.20	9.74	100
4.58	0.46	10.03	100
5.15	0.69		

2.5  $\text{HNO}_3$  的紫外光谱

$\text{HNO}_3$  在紫外区的吸收谱变化示于图 6、7。从图 6、7 看出, 当  $\text{H}^+$  浓度增加时,  $\text{NO}_3^-$  在 300 nm 处的弱吸收峰 ( $\kappa = 0.72 \text{ m}^2/\text{mol}$ ) 逐渐蓝移。例如, 当  $\text{HClO}_4$  浓度为  $9.5 \text{ mol/L}$  时, 峰位移至 262 nm 处, 同时  $\kappa$  增大至  $1.06 \text{ m}^2/\text{mol}$ (图 6)。而  $\text{NO}_3^-$  在 200 nm 处的吸收却随  $\text{HClO}_4$  浓度增大而下降(图 7)。由拉曼光谱研究结果可知<sup>[15-17]</sup>:  $\text{NO}_3^-$  在浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和无水  $\text{HClO}_4$  中可定量生成

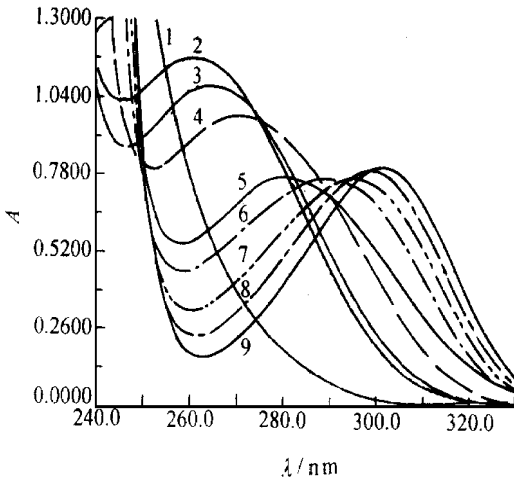


图 6  $\text{HNO}_3$  在 240—330 nm 间的吸收谱

Fig 6 Absorption curve of  $\text{HNO}_3$  between 240- 330 nm

$c(\text{HNO}_3) = 0.11 \text{ mol/L}$ ,  
 1—18.4 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $c(\text{HClO}_4)/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ :  
 2—11.58, 3—9.46, 4—7.09,  
 5—6.00, 6—5.00, 7—3.55,  
 8—2.50, 9—0.00

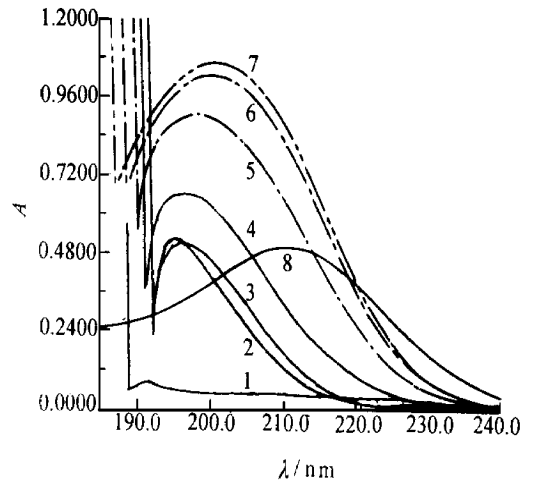


图 7  $\text{HNO}_3$  在 200—240 nm 间的吸收谱

Fig 7 Absorption curve of  $\text{HNO}_3$  between 200- 240 nm

$c(\text{HNO}_3) = 0.11 \text{ mol/L}$ ,  
 1—18.4 mol/L,  $c(\text{HClO}_4)/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ :  
 2—11.58, 3—9.46, 4—7.09,  
 5—5.00, 6—3.55, 7—2.50,  
 8—0.00

$\text{NO}_2^+$ 。



当  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的浓度达  $18.4 \text{ mol/L}$  时,  $\text{HNO}_3$  在  $262 \text{ nm}$  处和  $200 \text{ nm}$  处的吸收峰都消失, 只呈现一种背景吸收(图 7 曲线 1)。文献[9, 16]报道: 发烟硝酸可自解离生成  $\text{NO}_2^+$ , 其历程是经过  $\text{N}_2\text{O}_5$  的。因此, 可以认为在体系酸度处于不大时, 硝酸分子结构介于  $\text{NO}_2^+$  和  $\text{N}_2\text{O}_5$  之间 ( $\text{HNO}_3$  中键长为:  $\text{N}-\text{OH}$ :  $0.144 \text{ nm}$ ,  $\text{N}-\text{O}$ :  $0.122 \text{ nm}$ );



## 2.6 $\text{HNO}_3$ 阴极还原机理讨论

$\text{HNO}_3$  的阴极过程可以概括地示于图 8。

浓度适当的硝酸可以直接在电极上还原。从光谱结果来看, 分子结构变化的程度取决于酸度。在较浓硝酸溶液中, 硝酸并非完全以分子形式存在, 可能以带正电荷  $\text{Y}^{n+}$  (例如是  $\text{H}_2\text{NO}_3^+$  或  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_5^+$ ) 形式吸附于阴极, 并接受电子而生成  $\text{NO}_2$  (图 8 反应 (1), (2))。在  $E > 0.75 \text{ V}$  时, 电流随时间而增长, 表明电极过程并不停留在反应式 (2) 上,  $\text{NO}_2$  继续得电子 ( $E_{\text{NO}_2/\text{HNO}_2} = 1.07 \text{ V}$ ), 在这一电位区,  $j$  的增长由快速平衡反应 (3) — (7) 维持。由于电极表面  $\text{NO}_2$  的量倍增了, 则自催化系数  $k = 2$ 。  $\text{HNO}_2$  对还原有催化作用, 但由于  $\text{HNO}_3$  与  $\text{HNO}_2$  作用生成  $\text{NO}_2$  的总平衡常数低 ( $K = (12.6 \pm 1) \times 10^{-10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$  [18-20]) 以及低酸下  $\text{HNO}_2$  不能转化成为  $\text{NO}^+$ , 使  $\text{HNO}_3$  浓度对催化反应的进行亦很重要。因此,  $\text{HNO}_3$  在惰性电极上能否还原主要取决于其浓度, 一般  $c(\text{HNO}_3) > 3.0 \text{ mol/L}$  可直接发生还原。

当电位负向移动到  $0.75-0.55 \text{ V}$  时, 可以发生  $\text{NO}^+$  的电化学还原, 减少了电极表面层反应 (6) 的起始浓度, 从而抑制了反应 (3) 的发生, 这时气相中  $\text{NO}_2$  浓度降到检测限以下。同时, 氮的价态由前面产物中的 +3 价 ( $\text{HNO}_2$ ) 降为 +2 价, 从而使得  $\eta(\text{HNO}_2) < 100\%$ 。根据 A bell<sup>[21]</sup> 反应, 反应 (8) 生成的  $\text{NO}$  可以引起新的自催化步骤 (9) (自催化系数  $k = 1.5$ ), 因此在这一电位区同样观察到了  $j$  迅速增加。  $\text{NO}$  可由  $\text{HNO}_2$  分解和电极反应两条途径生成, 因而这时观察到了  $\text{NO}$  的峰值。

当电位低于  $0.55 \text{ V}$  时,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  体系中电解  $\text{NO}$  结果表明<sup>[10, 12]</sup>:  $\text{NO}$  可直接得到电子并生成  $\text{NO}^-$ 。生成的  $\text{NO}^-$  一方面经反应 (13) — (15) 生成  $\text{N}_2\text{O}$  (当它从电极表面析出时会打破电极表面的平衡, 使得  $j$  产生波动, 这与实验观察结果一致), 另一方面  $\text{NO}^-$  和  $\text{HNO}_2$  反应生成  $\text{NO}$  完成自催化 (10) — (12) ( $k = 2$ ), 因而同样观察到了阴极电流的增加。

电位约等于  $0.25 \text{ V}$  时, 除  $\text{NO}$  外, 同时还测到了  $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_3$ 。表明这一电位区内发生了复杂的电极反应和次级化学反应。在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  介质中,  $\text{NO}_3^-$  电解还原的结果<sup>[10]</sup> 支持了  $\cdot\text{NH}$  作为中间产物的观点<sup>[11, 13]</sup>。  $\text{NH}^-$  经反应 (16) 生成  $\cdot\text{NH}$ ,  $\cdot\text{NH}$  一方面与  $\text{HNO}_3$  经反应 (17) 生成  $\text{HNO}_2$ , 引起  $j$  的增加。由于  $\text{HNO}_2$  相对于反应 (5) 增加了 3 倍, 故  $k = 3$ ,  $j$  值可以高于前面高电位区内的  $j$  值。  $\cdot\text{NH}$  另一方面按反应 (18)、(19) 生成  $\text{N}_2\text{O}$ , 同时也可以按反应 (20) 生成  $\text{NH}_3$ 。这时  $\text{NO}$  的生成由  $\text{HNO}_2$  分解产生。这与该电位下,  $\eta(\text{HNO}_2)$  迅速下降和外加  $\text{HNO}_2$  会引起  $j$  迅速增加相一致。实验中未测出  $\text{N}_2$ , 是因为室温下  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  分解反应受阻。这一电位区内电极反应速度增加缓慢的原因是由于同时生成了惰性产物, 不利于电极表面自催化反应产物的积累。以上各电位区内搅拌均加快了产物离开电极表面和  $\text{HNO}_2$  的分解速度, 因而降低了自催化循环反应的速度, 结果使  $j$  下降, 在  $E > 0.75 \text{ V}$  电位区内搅拌, 还加快了  $\text{NO}_2$  的水

解, 因而使  $j$  下降更大。继续降低电位, 电极过程主要为析  $H_2$ , 因此  $NH_3$  的生成标志着  $HNO_3$  还原链的终止。

### 3 结 论

(1) 浓度较大的硝酸(一般  $> 3.0 \text{ mol/L}$ ) 可以在惰性电极上直接还原, 稀硝酸不能还原至低价。其原因可能是  $NO_3^-$  必须发生转化, 生成部分带正电荷粒子。

(2) 在不同电位区内所观察到的阴极反应速度的增加和 4 个独立进行的自催化循环有关。

(3)  $HNO_3$  的阴极还原链可概括为  $HNO_3 \rightarrow NO_2 \rightarrow HNO_2 \rightarrow NO \rightarrow NO^- \rightarrow \cdot NH \rightarrow NH_3$ , 其它产物的生成和相应电位下发生的次级化学反应有关。

实验过程中得到了本单位田保生、李淑凤、李卫民等同志的大力指导和帮助。在此表示衷心感谢。

### 参 考 文 献

- 1 He Jianyu, Zhang Qingxuan, Lo Longjun, et al The Separation of Uranium and Plutonium by Electrolytic Reduction in the Purex Process The Collection of 177th ACS National Meeting, Honolulu, Hawaii, 1997. 317- 331
- 2 Ellingham JT. Reactions at a Platinum Cathode in Nitric Acid Solutions J Chem Soc, 1932, 1: 1565- 1579
- 3 Dane L Barney. Investigation of Electolysis as a Method for the Treatment of Radioactive Nitric Acid Waste, KA PL -1263, 1995
- 4 Miraliupov EN. The Electrolytic Reduction of Nitric Acid on the Inert or Active Cathode J Appl Chem (Russian), 1962, 35(1): 132- 138
- 5 Epstein, JA, Levin I, Raviv S. Electrochemical Reduction of Dilute Nitric Acid Electrochim Acta, 1964, 9 (12): 1665- 1673
- 6 Vetter KJ. The Disagreement With von G Schmid's Paper "The Autocatalytic Nature of the Cathode Reduction of  $HNO_3$  to  $HNO_2$ ." Z Electrochem (Gem), 1959, 63: 1189- 1191
- 7 Schmid G. The Autocatalytic Nature of the Cathode Reduction of  $HNO_3$  to  $HNO_2$  IV. The Potentiostatic Transient Process Ber Bunsenges Physik Chem, 1964, 68(7): 677- 688
- 8 Horanyi G, Rizmayer EM. Role of Adsorption Phenomena in the Electrocatalytic Reduction of Nitric Acid at a Platinum Electrode J Electroanal Chem, 1982, 140: 347- 366
- 9 Calandra AJ, Tamyo C, Herrera J, et al Kinetics and Mechanism of the Electrochemical Reduction of  $NO_2^-$  in Concentrated Sulphuric Acid Electrochim Acta, 1972, 17(11): 2035- 2053
- 10 Dilp D, Landolt D. Electrochemical Behavior of Nitric Acid in  $4M H_2SO_4$  on Platinum. J Electrochem Soc, 1972, 119(7- 12): 1320
- 11 Rao GR, Stanley B. The Electroreduction of Nitrite in  $0.1M HClO_4$  at Platinum. Electroanal Chem Inter Electrochem, 1974, 50: 163- 174
- 12 Janssen LJJ, Pieterse MMJ, Barendrecht, E. Reduction of Nitric Oxide at a Platinum Cathode in an Acidic solution Electrochim Acta, 1977, 22(1): 27- 30
- 13 Lazglaev BP, Ljubigeva MV, Kabaky SA. The Pecularity of Electrolytic Reduction of Boiling Nitric Acid on Platinum Cathode J Appl Chem (Russian), 1988, 61(1): 71- 78

- 14 Singer K, V ample PA. Oxidation by Nitrous and Nitric Acid: Part IV. Spectroscopic Investigation of the Equilibrium Between  $\text{NO}^+$  and Nitrous Acid in Aqueous Perchloric Acid J Chem Soc, 1956, 3971- 3975
- 15 Leo ET, Keith BO, Robert GA. A Study of the Nitric Oxide Concentrated Sulfuric Acid Reaction J Inorg Chem, 1968, 30: 2977- 2990
- 16 Bailar JC, Emeleus HT, Troman AF. Comprehensive Inorganic Chemistry. New York: Oxford Pergamon Press Ltd, 1973, 2: 323, 369, 380
- 17 Ingold CK, Millen DJ, Poole HG. Vibration Spectra of Ionic Forms of Oxides and Oxy-Acids of Nitrogen. Part I Raman-Spectra Evidence of the Ionisation of Nitric Acid by Perchloric and Selenic Acid Spectroscopic Identification of the Nitronium Ion:  $\text{NO}_2^+$ . J Chem Soc, 1950, 4: 2576- 2589
- 18 Heckner HN. The Cathodic Reduction of Nitrous Acid in the Second Reduction Step in High Acid Solutions by the Potential Step Method J Electroanal Chem, 1977, 83(1): 51- 63
- 19 Markovits GY, Schwartz SE, Newman L. Hydrolysis Equilibrium of Dinitrogen Trioxide in Dilute Acid Solution Inorg Chem, 1981, 20(2): 445- 450
- 20 Heckner HN, Schmid G. Electrodinamische Untersuchungen Zur  $\text{NO}^+$ -bildung Aus  $\text{HNO}_3$  An Blanken Platinkathoden Im Perchlorsauren Medium Mit Hilfe Potentiostatischen Eisschaltmethode. Electchim Acta, 1971, 16(1): 131- 141
- 21 Von Abel E, Schmid H. Kinetik der Salpetrigen Saure III Kinetik des Salpetrigsaurezerfalls Z Physk Chem Band, 1928, 134: 279- 300

## STUDY OF REDUCTION MECHANISM OF NITRIC ACID ON INERT PLATINUM CATHODE

Ye Guoan He Jianyu

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275 (26), Beijing 102413)

### ABSTRACT

The electrolytic reduction of nitric acid on inert platinum cathode at room temperature with potentiostatic method is investigated. The cathodic polarized curve is recorded and the reduction products is determined. The dependence of reduction products on cathodic potential is revealed and the autocatalytical nature of cathodic process of  $\text{HNO}_3$  is elucidated through the experiment results. The catalytical role of  $\text{HNO}_2$  is elucidated, and the mechanism of direct reduction of moderate concentrated  $\text{HNO}_3$  is demonstrated, in terms of the spectra phenomena of  $\text{NO}_2^-$  and  $\text{NO}_3^-$  in acidic solutions.

**Key words** Nitric acid Nitrous acid Electrolytic reduction Reduction chain  
Autocatalysis Inert platinum cathode